

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-234041
(P2002-234041A)

(43) 公開日 平成14年 8 月20日 (2002. 8. 20)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード (参考)
B 2 9 C 41/28		B 2 9 C 41/28	2 H 0 4 9
41/32		41/32	4 F 0 7 1
41/38		41/38	4 F 2 0 2
C 0 8 J 5/18	C E P	C 0 8 J 5/18	C E P 4 F 2 0 5
C 0 8 K 3/00		C 0 8 K 3/00	4 J 0 0 2
審査請求 未請求 請求項の数15 O L (全 12 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2001-31764(P2001-31764)

(22) 出願日 平成13年 2 月 8 日 (2001. 2. 8)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 藤井 正輔

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

(72) 発明者 辻本 忠宏

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

(74) 代理人 100085109

弁理士 田中 政浩

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 溶液製膜方法

(57) 【要約】

【課題】 外観面状品質が良好なフィルムを製造することができる溶液製膜方法を提供することを目的とする。

【解決手段】 流延ダイより流延バンド上にドーブを流延してフィルムを製造する方法において、溶接部における径が50 μ m以上のピンホール数が0個、径が40～50 μ mのピンホール数が5個以下であり、溶接部以外の一般面における径が70 μ m以上のピンホール数が0個、径が40～70 μ mのピンホール数が5個/ m^2 以下である流延バンドを用いる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 流延ダイより流延バンド上にドープを流延してフィルムを製造する方法において、溶接部における径が $50\mu\text{m}$ 以上のピンホール数が 0 個である流延バンドを用いることを特徴とする溶液製膜方法。

【請求項 2】 前記溶接部における径が $40\sim 50\mu\text{m}$ のピンホール数が 5 個以下であることを特徴とする請求項 1 記載の溶液製膜方法。

【請求項 3】 流延ダイより流延バンド上にドープを流延してフィルムを製造する方法において、溶接部以外の一般面における径が $70\mu\text{m}$ 以上のピンホール数が 0 個である流延バンドを用いることを特徴とする溶液製膜方法。

【請求項 4】 前記一般面における径が $40\sim 70\mu\text{m}$ のピンホール数が 5 個/ m^2 以下であることを特徴とする請求項 3 記載の溶液製膜方法。

【請求項 5】 前記流延バンドの溶接部と流延方向とのなす角度が 45 度以上、 88 度以下であることを特徴とする請求項 1、2、3 又は 4 記載の溶液製膜方法。

【請求項 6】 前記流延バンドの溶接部の巾が 5mm 以下であることを特徴とする請求項 1、2、3、4 又は 5 記載の溶液製膜方法。

【請求項 7】 前記ドープが、セルローストリアセート溶液である請求項 1、2、3、4、5 又は 6 記載の溶液製膜方法。

【請求項 8】 前記流延ダイより流延バンド上にドープを流延する際、2 種類以上のセルロースアシレート溶液からなるドープを共流延することを特徴とする請求項 1、2、3、4、5、6 又は 7 記載の溶液製膜方法。

【請求項 9】 前記ドープがセルロースアシレート溶液であって、その溶媒が酢酸メチル、ケトン類及びアルコールからなり、その溶媒比率が酢酸メチルが $20\sim 90$ 質量%、ケトン類が $5\sim 60$ 質量%、アルコールが $5\sim 30$ 質量%である請求項 1、2、3、4、5、6 又は 8 記載の溶液製膜方法。

【請求項 10】 前記ドープがセルロースアシレート溶液であり、かつ、少なくとも一種の可塑剤をセルロースアシレートに対して $0.1\sim 20$ 質量%含有していることを特徴とする請求項 1、2、3、4、5、6、8 又は 9 記載の溶液製膜方法。

【請求項 11】 前記ドープがセルロースアシレート溶液であり、かつ、少なくとも一種の紫外線吸収剤をセルロースアシレートに対して $0.001\sim 5$ 質量%含有していることを特徴とする請求項 1、2、3、4、5、6、8、9 又は 10 記載の溶液製膜方法。

【請求項 12】 前記ドープがセルロースアシレート溶液であり、かつ、少なくとも一種の微粒子粉体をセルロースアシレートに対して $0.001\sim 5$ 質量%含有していることを特徴とする請求項 1、2、3、4、5、6、8、9 又は 10 記載の溶液製膜方法。

【請求項 13】 前記ドープがセルロースアシレート溶液であり、かつ、少なくとも一種の離型剤をセルロースアシレートに対して $0.001\sim 2$ 質量%含有していることを特徴とする請求項 1、2、3、4、5、6、8、9、10、11 又は 12 記載の溶液製膜方法。

【請求項 14】 前記ドープがセルロースアシレート溶液であり、かつ、少なくとも一種のフッ素系界面活性剤をセルロースアシレートに対して $0.002\sim 2$ 質量%含有していることを特徴とする請求項 1、2、3、4、5、6、8、9、10、11、12 又は 13 記載の溶液製膜方法。

【請求項 15】 前記請求項 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13 又は 14 記載の溶液製膜方法で製造されたフィルムからなる偏光板用保護膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、外観面状品質が良好なフィルムを製造することができる溶液製膜方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】液晶表示装置に用いられる偏光板用保護膜としては、透明性がよく、機械的強度が大きく、温度の変化及び熱にともなう寸法変動が小さい（寸法安定性がよい）ので、セルロースエステルフィルムが用いられている。このセルロースエステルフィルムは、溶液製膜方法で製造されており、例えば、図 1 に示すような製膜装置で製造されている。

【0003】図 1 において、10 はドープを支持体上に流延する流延工程、20 は流延工程 10 で形成されたフィルムをテンターで延伸する延伸乾燥工程、30 は延伸されたフィルムを乾燥させる乾燥工程である。流延工程 10 は、流延ダイ 11 が設けられており、この流延ダイ 11 から下方に設けられた流延バンド 12 に、セルロースエステルを溶媒に溶解したドープが流延される。延伸乾燥工程 20 は、テンター 21 が設けられフィルムを幅方向に延伸させるとともに乾燥させるようになっている。乾燥工程 30 は、搬送ロール 31 が設けられ、乾燥風 32 により搬送ロール 31 で搬送中のフィルムを乾燥させるものである。40 は完成したフィルムを巻き取る巻取り部である。

【0004】前記流延バンド 12 は、図 2 に示すように、一枚のステンレススチール製の長尺の板を、溶接により無端環状に接合したもので、溶接が施された溶接部 12a と、それ以外の一般面 12b とに区別されており、溶接部 12a の角 θ は一般的には 90 度に形成されている。この流延バンドの製造には、エンドレスバンド方式とオープンバンド方式の 2 種類あり、エンドレスバンド方式は無端環状に溶接した後、製膜装置に取り付けるものであり、オープンバンド方式はコイル状に巻いた

板を製膜装置に取り付けた後、溶接により無端環状に形成するものである。

【0005】以上のような流延バンド12にドープを流延してフィルムを形成するものであるので、流延バンド12にピンホール50等の欠陥があれば、フィルムの外観面状品質が悪くなるものであった。特に、偏光板用保護膜に用いるフィルムは、ピンホールが流延バンド面より直接フィルムに転写されるので、そのままフィルム表面の欠陥となり問題であった。また、溶接部におけるピンホールは一般的に深く、大きな問題であった。

【0006】したがって、流延バンドのピンホールを検査し、合格した流延バンドのみ製膜装置に装着し、不合格の流延バンドは削ったり、叩いたりしてピンホールを補修した後、製膜装置に装着していた。

【0007】従来、この流延バンドの検査は、100μm程度以上のピンホールを観察し、この観察されたピンホールの数により流延バンドの可否を決定していた。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来の検査方法は曖昧な可否の判定であったため、フィルムの10 外観面状品質を十分に確保できない場合があり、製膜装置に組み込んだ後、流延バンドを補修しなければならない場合があった。また、フィルムの10 外観面状品質が許容範囲内であるにも拘わらず、流延バンドの補修を行なうような場合があった。

【0009】本発明は、以上の問題点を解決し、外観面状品質が良好なフィルムを確実に製造することができる溶液製膜方法を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上述した10 目的を達成するために、流延バンドのピンホールとフィルムの10 外観面状品質に関して鋭意研究し、フィルムの10 外観面状品質が良好である流延バンドのピンホールの大きさ及び数を見出し、本発明を完成させたものである。

【0011】すなわち、本発明による溶液製膜方法は、流延ダイより流延バンド上にドープを流延してフィルムを製造する方法において、溶接部における径が50μm以上のピンホールの数が0個である流延バンドを用いることを特徴として構成されている。

【0012】また、本発明による溶液製膜方法は、流延ダイより流延バンド上にドープを流延してフィルムを製造する方法において、溶接部以外の一般面における径が70μm以上のピンホールの数が0個である流延バンドを用いることを特徴として構成されている。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明においては、流延バンドの溶接部とそれ以外の一般面とにおけるピンホールを規定している。ここで、溶接部とは、流延バンドを無端環状に形成する際、両端を接合するために溶接を施した部分で、通常、幅が約6mmで、長さが約1.5～2.0m

である。一般面は、流延バンドの溶接部以外の全面である。なお、一般的に、溶接部に発生するピンホールは、一般面に発生するピンホールより深く、また、保守が困難であるので、溶接部の方が一般面より厳しい規定となっている。

【0014】すなわち、本発明においては、溶接部における径が50μm以上のピンホールの数が0個である流延バンドを用いることを要し、好ましくは、溶接部における径が40～50μmのピンホールの数が5個以下である流延バンドを用いる。径が40～50μmのピンホールは、上述したように5個以下であるが、深さが深い(約50μm以上)ピンホールは、0個であることが好ましい。径が40μm未満のピンホールは、製膜したフィルムの10 外観面状品質に与える悪影響が許容範囲であるが、もちろん少ないほうが好ましい。

【0015】また、本発明においては、溶接部以外の一般面における径が70μm以上のピンホールの数が0個である流延バンドを用いることを要し、好ましくは、径が40～70μmのピンホールの数が5個/m²以下である流延バンドを用いる。径が40μm未満のピンホールは、製膜したフィルムの10 外観面状品質に与える悪影響が許容範囲であるが、もちろん少ないほうが好ましい。

【0016】ピンホールの径は、直交する長手方向と短手方向の径の平均値である。すなわち、図3に示すように、ピンホール50の長手方向の長さa、短手方向の長さbとすると、ピンホール50の径は、(a+b)/2となる。

【0017】ピンホールの径及び数を判定するには、顕微鏡による判定、レプリカ法による判定等を用いることができる。顕微鏡による判定は、顕微鏡を介して目視により流延バンド上のピンホールを観察するものであり、レプリカ法による判定は、流延バンド上に溶剤を塗布した後、セルローストリアセートフィルムを押圧し、ピンホールをフィルムに転写させ、このフィルム上の転写跡を観察することにより行なうものである。レプリカ法による判定は顕微鏡による判定より精密にできるものであるので、通常は顕微鏡により判定し、規定ギリギリの微妙な場合にレプリカ法により判定する。このように顕微鏡による判定とレプリカ法による判定を使い分けることにより、効率良く正確に判定することができる。

【0018】本発明の溶液製膜方法に用いるドープの素材ポリマーとしては、セルロースアシレートが用いられる。セルロースアシレートの詳細について、以下に記載する。好ましいセルロースアシレートは、セルロースの水酸基への置換度が下記式■～■の全てを満足するものである。

$$\blacksquare \quad 2.6 \leq A+B \leq 3.0$$

$$\blacksquare \quad 2.0 \leq A \leq 3.0$$

$$\blacksquare \quad 0 \leq B \leq 0.8$$

$$50 \quad \blacksquare \quad 1.9 < A-B$$

【0019】ここで、式中A及びBはセルロースの水酸基に置換されているアシル基の置換基を表し、Aはアセチル基の置換度、またBは炭素原子数3～5のアシル基の置換度である。セルロースには1グルコース単位に3個の水酸基があり、上記の数字はその水酸基3.0に対する置換度を表すもので、最大の置換度が3.0である。セルローストリアセテートは一般にAの置換度が2.6以上3.0以下であり（この場合、置換されなかった水酸基が最大0.4もある）、B=0の場合がセルローストリアセテートである。本発明の溶液製膜方法のドープに用いるセルロースアシレートは、アシル基が全部アセチル基のセルローストリアセテート、及びアセチル基が2.0以上で、炭素原子数が3～5のアシル基が0.8以下、置換されなかった水酸基が0.4以下のものが好ましく、置換度2.6～3.0のセルローストリアセテートが特に好ましい。なお、置換度は、セルロースの水酸基に置換する酢酸及び炭素原子数3～5の脂肪酸の結合度を測定し、計算によって得られる。測定方法としては、ASTMのD-817-91に準じて実施することが出来る。

【0020】アセチル基の他の炭素原子数3～5のアシル基はプロピオニル基(C_2H_5CO-)、ブチリル基(C_3H_7CO-) (n-, iso-)、バネリル基(C_4H_9CO-) (n-, iso-, sec-, tert-)で、これらのうちn-置換のものがフィルムにした時の機械的強さ、溶解し易さ等から好ましく、特にn-プロピオニル基が好ましい。また、アセチル基の置換度が低いと機械的強さ、耐湿熱性が低下する。炭素原子数3～5のアシル基の置換度が高いと有機溶媒への溶解性は向上するが、それぞれの置換度が前記の範囲であれば良好な物性を示す。

【0021】セルロースアシレートの重合度（粘度平均）は200～700が好ましく、特に250～550のものが好ましい。粘度平均重合度（DP）は、オストワルド粘度計で求めることができ、測定されたセルロースアシレートの固有粘度 $[\eta]$ から下記式により求められる。

$DP = [\eta] / K_m$ (式中、 K_m は定数 6×10^{-4})

【0022】セルロースアシレート原料のセルロースとしては、綿花リンターや木材パルプなどがあるが、何れの原料セルロースから得られるセルロースアシレートでも使用でき、また、これらを混合して使用してもよい。

【0023】セルロースアシレートを溶解する有機溶媒の例には、炭化水素（例：ベンゼン、トルエン）、ハロゲン化炭化水素（例：メチレンクロライド、クロロベンゼン）、アルコール（例：メタノール、エタノール、ジエチレングリコール）、ケトン（例：アセトン）、エステル（例：酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル）及びエーテル（例：テトラヒドロフラン、メチルセロソルブ）などがあげられる。

【0024】炭素原子数1～7のハロゲン化炭化水素が好ましく用いられ、メチレンクロライドが最も好ましく用いられる。セルロースアシレートの溶解性、支持体からの剥ぎ取り性、フィルムの機械強度等、光学特性等の物性の観点から、メチレンクロライドの他に炭素原子数1～5のアルコールを一種、ないし数種類混合することが好ましい。アルコールの含有量は、溶媒全体に対し2～25質量%が好ましく、5～20質量%がより好ましい。アルコールの具体例としては、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール等があげられるが、メタノール、エタノール、n-ブタノール、あるいはこれらの混合物が好ましく用いられる。

【0025】また、酢酸メチル、ケトン類及びアルコールからなり、その溶媒比率が酢酸メチルが20～90質量%、ケトン類が5～60質量%、アルコールが5～30質量%である溶媒を用いることが好ましい。

【0026】最近、環境に対する影響を最小限に抑えるため、メチレンクロライドを用いない溶媒組成も提案されている。この目的に対しては、炭素原子数が3～12のエーテル、炭素原子数が3～12のケトン、炭素原子数が3～12のエステルが好ましく、これらを適宜混合して用いる。これらのエーテル、ケトン及びエステルは、環状構造を有していてもよい。エーテル、ケトン及びエステルの官能基（すなわち、 $-O-$ 、 $-CO-$ 及び $-COO-$ ）のいずれかを二つ以上有する化合物も、有機溶媒として用いることができる。有機溶媒は、アルコール性水酸基のような他の官能基を有していてもよい。二種類以上の官能基を有する有機溶媒の場合、その炭素原子数は、いずれかの官能基を有する化合物の規定範囲内であればよい。

【0027】炭素原子数が3～12のエーテル類の例には、ジイソプロピルエーテル、ジメトキシメタン、ジメトキシエタン、1, 4-ジオキサン、1, 3-ジオキソラン、テトラヒドロフラン、アニソール及びフェネトールがあげられる。炭素原子数が3～12のケトン類の例には、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、ジイソブチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン及びメチルシクロヘキサノンがあげられる。炭素原子数が3～12のエステル類の例には、エチルホルメート、プロピルホルメート、ベンチルホルメート、メチルアセテート、エチルアセテート及びベンチルアセテートがあげられる。二種類以上の官能基を有する有機溶媒の例には、2-エトキシエチルアセテート、2-メトキシエタノール及び2-ブトキシエタノールがあげられる。

【0028】本発明の溶液製膜方法に用いるドープには、各調製工程において用途に応じた種々の添加剤（例えば、可塑剤、紫外線吸収剤、劣化防止剤、微粒子粉体、離型剤、光学特性調整剤、フッ素系界面活性剤）を

加えることができる。またその添加する時期はドーブ作製工程において何れでも添加しても良いが、ドーブ調製工程の最後の調製工程に添加剤を添加し調製する工程を加えて行ってもよい。

【0029】前記可塑剤としては、リン酸エステル又はカルボン酸エステルが用いられる。リン酸エステルの例には、トリフェニルフォスフェート (TPP) 及びトリクレジルフォスフェート (TCP)、クレジルジフェニルフォスフェート、オクチルジフェニルフォスフェート、ジフェニルビフェニルフォスフェート、トリオクチルフォスフェート、トリブチルフォスフェート等があげられる。カルボン酸エステルとしては、フタル酸エステル及びクエン酸エステルが代表的である。フタル酸エステルの例には、ジメチルフタレート (DMP)、ジエチルフタレート (DEP)、ジブチルフタレート (DBP)、ジオクチルフタレート (DOP)、ジフェニルフタレート (DPP) 及びジエチルヘキシルフタレート (DEHP) が含まれる。クエン酸エステルの例には、
O-アセチルクエン酸トリエチル (OACTE) 及び O-アセチルクエン酸トリブチル (OACTB)、クエン酸アセチルトリエチル、クエン酸アセチルトリブチルが含まれる。

【0030】その他のカルボン酸エステルの例には、オレイン酸ブチル、リシノール酸メチルアセチル、セバシン酸ジブチル、トリメチルトリメリテート等のトリメリット酸エステルが含まれる。グリコール酸エステルの例としては、トリアセチン、トリブチリン、ブチルフタリルブチルグリコレート、エチルフタリルエチルグリコレート、メチルフタリルエチルグリコレート、ブチルフタリルブチルグリコレートなどがある。

【0031】以上に例示した可塑剤の中でも、トリフェニルフォスフェート、ビフェニルジフェニルフォスフェート、トリクレジルフォスフェート、クレジルジフェニルフォスフェート、トリブチルフォスフェート、ジメチルフタレート、ジエチルフタレート、ジブチルフタレート、ジオクチルフタレート、ジエチルヘキシルフタレート、トリアセチン、エチルフタリルエチルグリコレート、トリメチルトリメリテートらを用いることが好ましい。特にトリフェニルフォスフェート、ビフェニルジフェニルフォスフェート、ジエチルフタレート、エチルフタリルエチルグリコレート、トリメチルトリメリテートが好ましい。

【0032】以上のような可塑剤は1種でもよいし2種以上併用してもよい。可塑剤の添加量は、セルロースアシレートに対して0.1~20質量%が好ましく、5~15質量%がより好ましい。添加量が0.1質量%未満では添加効果を十分に発揮することができず、添加量が20質量%を超えると、フィルム表面にブリードアウトする場合がある。

【0033】その他、本発明においてはその光学的異方

性を小さくする可塑剤として、特開平11-124445号記載の(ジ)ペンタエリスリトールエステル類、特開平11-246704号記載のグリセロールエステル類、特開2000-63560号記載のジグリセロールエステル類、特開平11-92574号記載のクエン酸エステル類、特開平11-90946号記載の置換フェニルリン酸エステル類などが好ましく用いられる。

【0034】前記紫外線吸収剤は、目的に応じ任意の種類のものを選択することができ、サリチル酸エステル系、ベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系、ベンゾエート系、シアノアクリレート系、ニッケル錯塩系等の吸収剤を用いることができるが、ベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系、サリチル酸エステル系が好ましい。ベンゾフェノン系紫外線吸収剤の例として、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-アセトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2,2'-ジ-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2,2'-ジ-ヒドロキシ-4,4'-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-n-オクトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-ドデシルオキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-(2-ヒドロキシ-3-メタクリロキシ)プロボキシベンゾフェノン等をあげることができる。ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤としては、2(2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロルベンゾトリアゾール、2(2'-ヒドロキシ-5'-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-アミルフェニル)ベンゾトリアゾール、2(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-ブチルフェニル)-5-クロルベンゾトリアゾール、2(2'-ヒドロキシ-5'-tert-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール等をあげることができる。サリチル酸エステル系としては、フェニルサリシレート、p-オクチルフェニルサリシレート、p-tert-ブチルフェニルサリシレート等をあげることができる。これら例示した紫外線吸収剤の中でも、特に2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2,2'-ジ-ヒドロキシ-4,4'-メトキシベンゾフェノン、2(2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロルベンゾトリアゾール、2(2'-ヒドロキシ-5'-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-アミルフェニル)ベンゾトリアゾール、2(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-ブチルフェニル)-5-クロルベンゾトリアゾールが特に好ましい。

【0035】紫外線吸収剤は、吸収波長の異なる複数の吸収剤を複合して用いることが、広い波長範囲で高い遮断効果を得ることができるので好ましい。液晶用紫外線吸収剤は、液晶の劣化防止の観点から、波長370nm

以下の紫外線の吸収能に優れ、かつ、液晶表示性の観点から、波長400nm以上の可視光の吸収が少ないものが好ましい。例えば、オキシベンゾフェノン系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物、サリチル酸エステル系化合物、ベンゾフェノン系化合物、シアノアクリレート系化合物、ニッケル錯塩系化合物などが挙げられる。特に好ましい紫外線吸収剤は、ベンゾトリアゾール系化合物やベンゾフェノン系化合物である。中でも、ベンゾトリアゾール系化合物は、セルロースエステルに対する不要な着色が少ないことから、好ましい。

【0036】また、紫外線吸収剤については、特開昭60-235852号、特開平3-199201号、同5-1907073号、同5-194789号、同5-271471号、同6-107854号、同6-118233号、同6-148430号、同7-11056号、同7-11055号、同7-11056号、同8-29619号、同8-239509号、特開2000-204173号の各公報に記載がある。

【0037】紫外線吸収剤の添加量は、セルロースアシレートに対し0.001~5質量%が好ましく、0.01~1質量%がより好ましい。添加量が0.001質量%未満では添加効果を十分に発揮することができず、添加量が5質量%を超えると、フィルム表面へ紫外線吸収剤がブリードアウトする場合がある。

【0038】また、紫外線吸収剤はセルロースアシレート溶解時に同時に添加しても良いし、溶解後のドープに添加しても良い。特にスタティックミキサ等を用い、流延直前にドープに紫外線吸収剤溶液を添加する形態が、分光吸収特性を容易に調整することができ、好ましい。

【0039】前記微粒子粉体としては、シリカ、カオリン、タルク、ケイソウ土、石英、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、酸化チタン、アルミナなどを目的に応じ、任意に用いることができる。これら微粒子粉体はドープに添加する前に、高速ミキサー、ボールミル、アトライター、超音波分散機等、任意の手段でバインダー溶液中に分散を行うことが好ましい。バインダーとしてはセルロースアシレートが好ましい。紫外線吸収剤等、他の添加物と共に分散を行うことも好ましい。分散溶媒は任意であるが、ドープ溶媒と近い組成であることが好ましい。

【0040】微粒子粉体の数平均粒径は0.01~100μmが好ましく、0.1~10μmが特に好ましい。上記の分散液はセルロースアシレート溶解工程に同時に添加しても良いし、任意の工程でドープに添加できるが、紫外線吸収剤同様スタティックミキサ等を用い、流延直前に添加する形態が好ましい。

【0041】微粒子粉体の含有量は、セルロースアシレートに対して0.001~5質量%であることが好ましく、0.01~1質量%であることがより好ましい。添加量が0.001質量%未満では添加効果を十分に発揮することができず、添加量が5質量%を超えると、外観

面状が悪くなる場合がある。

【0042】前記離型剤としては、界面活性剤が有効であり、リン酸系、スルホン酸系、カルボン酸系、ノニオン系、カチオン系など特に限定されない。これらは、例えば特開昭61-243837号などに記載されている。離型剤の添加量は、セルロースアシレートに対して0.001~2質量%が好ましく、0.01~1質量%がより好ましい。添加量が0.001質量%未満であれば添加効果を十分に発揮することができず、添加量が2質量%を超えると、析出したり、不溶解物を生じたりすることがある。

【0043】ノニオン系界面活性剤としては、ポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシブチレン、ポリグリシジルやソルビタンをノニオン性親水性基とする界面活性剤であり、具体的には、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニールエーテル、ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレングリコール、多価アルコール脂肪酸部分エステル、ポリオキシエチレン多価アルコール脂肪酸部分エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、脂肪酸ジエタノールアミド、トリエタノールアミン脂肪酸部分エステルを挙げることができる。

【0044】アニオン系界面活性剤としてはカルボン酸塩、硫酸塩、スルホン酸塩、リン酸エステル塩であり、代表的なものとしては脂肪酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、アルキルスルホン酸塩、α-オレフィンスルホン酸塩、ジアルキルスルフォコハク酸塩、α-スルホン化脂肪酸塩、N-メチル-N-オレイルタウリン、石油スルホン酸塩、アルキル硫酸塩、硫酸化油脂、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩、ポリオキシエチレンアルキルフェニールエーテル硫酸塩、ポリオキシエチレンスチレン化フェニールエーテル硫酸塩、アルキルリン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸塩、ナフタレンスルホン酸塩ホルムアルデヒド縮合物などである。

【0045】カチオン系界面活性剤としてはアミン塩、4級アンモニウム塩、ピリジウム塩などを挙げることができ、第一〜第3脂肪アミン塩、第4級アンモニウム塩（テトラアルキルアンモニウム塩、トリアルキルベンジルアンモニウム塩、アルキルピリジウム塩、アルキルイミダゾリウム塩など）を挙げることが出来る。両性系界面活性剤としてはカルボキシベタイン、スルフォベタインなどであり、N-トリアルキル-N-カルボキシメチルアンモニウムベタイン、N-トリアルキル-N-スルフォアルキレンアンモニウムベタインなどである。

【0046】前記フッ素系界面活性剤を添加することにより、帯電防止効果を発揮することができる。フッ素系界面活性剤の添加量は、セルロースアシレートに対して

0.002~2質量%が好ましく、0.01~0.5質量%がより好ましい。添加量が0.002質量%未満であれば添加効果を十分に発揮することができず、添加量が2質量%を超えると、析出したり、不溶解物を生じたりすることがある。

【0047】本発明においては、レターデーション上昇剤（光学特性調整剤）を添加することができる。レターデーション上昇剤を添加することにより、光学異方性をコントロールすることができる。レターデーション上昇剤は、セルロースアシレートフィルムのレターデーションを調整するため、少なくとも二つの芳香族環を有する芳香族化合物を使用することが好ましい。芳香族化合物は、セルロースアシレート100質量部に対して、0.01~20質量部の範囲で使用する。芳香族化合物は、セルロースアセレート100質量部に対して、0.05~15質量部の範囲で使用する。芳香族化合物は、二種類以上の芳香族化合物を併用してもよい。芳香族化合物の芳香族環には、芳香族炭化水素環に加えて、芳香族性ヘテロ環を含む。

【0048】芳香族炭化水素環は、6員環（すなわち、ベンゼン環）であることが特に好ましい。芳香族性ヘテロ環は一般に、不飽和ヘテロ環である。芳香族性ヘテロ環は、5員環、6員環または7員環であることが好ましく、5員環または6員環であることがさらに好ましい。芳香族性ヘテロ環は一般に、最多の二重結合を有する。ヘテロ原子としては、窒素原子、酸素原子および硫黄原子が好ましく、窒素原子が特に好ましい。芳香族性ヘテロ環の例には、フラン環、チオフェン環、ピロール環、オキサゾール環、イソオキサゾール環、チアゾール環、イソチアゾール環、イミダゾール環、ピラゾール環、フラザン環、トリアゾール環、ピラン環、ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環および1,3,5-トリアジン環が含まれる。

【0049】本発明においては、着色剤を添加することができる。着色剤を添加することにより、感光材料支持体等に用いる場合、ライトバイピングを防止することができる。着色剤の添加量は、セルロースアシレートに対する重量割合で10~1000ppmが好ましく、50~500ppmが更に好ましい。

【0050】また、本発明におけるドーブには、ルシウム、マグネシウムなどのアルカリ土類金属の塩などの熱安定剤、帯電防止剤、難燃剤、滑剤、油剤などを、必要に応じて適宜添加することができる。

【0051】本発明の溶液製膜方法で製造されるフィルムの光学特性について記す。まず、フィルムの面内のレターデーション（Re）について記すと、その測定法はエリブソメーター（偏光解析計AEP-100：島津製作所（株）製）を用いて、波長632.8nmにおける面内の縦横の屈折率差にフィルム膜厚さを乗じたもので

あり、下記の式で求められる。

$$Re = (n_x - n_y) \times d$$

n_x ：横方向の屈折率

n_y ：縦方向の屈折率

【0052】小さいほど、面内方向の光学異方性がないことを示すが0~300nmの範囲で用途に応じて用いられる。又、フィルムの厚さ方向のレターデーション（Rth）も重要であり、波長632.8nmにおける厚さ方向の複屈折にフィルム膜厚さを乗じたものであり、下記の式で求められる。

$$Rth = \{ (n_x + n_y) / 2 - n_z \} \times d$$

n_x ：横方向の屈折率

n_y ：縦方向の屈折率

n_z ：厚さ方向の屈折率

【0053】厚さ方向の屈折率が小さいほど、厚さ方向の光学異方性がないことを示すが、その使用用途によって好ましい範囲は定まる。一般には、本発明により製造されたセルロースアシレートフィルムのRthは100μm当たり、0nm~600nmであり、さらには0nm~400nmで用いられる。

【0054】本発明による溶液製膜方法は、各種フィルムの製膜に適用することができ、例えば、光学補償シート、偏光板用保護膜、AR、LR、AG膜用支持体フィルム等の光学用途フィルム、写真感光材料用支持体フィルム等の製膜に適用することができ、特に、外観面状に高品質が要求される光学補償シート、偏光板用保護膜等に好適である。

【0055】本発明の溶液製膜方法で製造されたフィルムを光学補償シートとして用いる場合、フィルムそのものを光学補償シートとして用いることができる。なお、フィルムそのものを光学補償シートとして用いる場合は、偏光素子（後述）の透過軸と、フィルムからなる光学補償シートの遅相軸とを実質的に平行または垂直になるように配置することが好ましい。このような偏光素子と光学補償シートとの配置については、特開平10-48420号公報に記載がある。液晶表示装置は、二枚の電極基板の間に液晶を担持してなる液晶セル、その両側に配置された二枚の偏光素子、および該液晶セルと該偏光素子との間に少なくとも一枚の光学補償シートを配置した構成を有している。

【0056】また、支持体の上に液晶（特にディスコティック液晶性分子）を含む光学的異方性層を設けた光学補償シートも提案されている（特開平3-9325号、同6-148429号、同8-50206号、同9-26572号の各公報記載）。本発明の溶液製膜方法で製造されたセルロースアシレートフィルムは、そのような光学補償シートの支持体としても用いることができる。

【0057】光学的異方性層は、負の一軸性を有し傾斜配向したディスコティック液晶性分子を含む層であることが好ましい。ディスコティック液晶性分子の円盤面と

支持体面とのなす角は、光学的異方性層の深さ方向において変化している（ハイブリッド配向している）ことが好ましい。ディスコティック液晶性分子の光軸は、円盤面の法線方向に存在する。ディスコティック液晶性分子は、光軸方向の屈折率よりも円盤面方向の屈折率が大きな複屈折性を有する。ディスコティック液晶性分子は、支持体表面に対して実質的に水平に配向させてもよい。

【0058】本発明の溶液製膜方法で製造されたセルロースアシレートフィルムは、VAモードの液晶セルを有するVA型液晶表示装置の光学補償シートの支持体として特に有利に用いられる。VA型液晶表示装置に用いる光学補償シートには、レターデーションの絶対値が最小となる方向が光学補償シートの面内にも法線方向にも存在しないことが好ましい。VA型液晶表示装置に用いる光学補償シートの光学的性質は、光学的異方性層の光学的性質、支持体の光学的性質および光学的異方性層と支持体との配置により決定される。VA型液晶表示装置に光学補償シートを二枚使用する場合は、光学補償シートの面内レターデーションを、 $-5\text{ nm} \sim 5\text{ nm}$ の範囲内にすることが好ましい。従って、二枚の光学補償シートのそれぞれの面内レターデーションの絶対値は、 $0 \sim 5$ とすることが好ましい。VA型液晶表示装置に光学補償シートを一枚使用する場合は、光学補償シートの面内レターデーションを、 $-10\text{ nm} \sim 10\text{ nm}$ の範囲内にすることが好ましい。

【0059】また、本発明の溶液製膜方法で製造されたセルロースアシレートフィルムは、OCBモードの液晶セルを有するOCB型液晶表示装置あるいはHANモードの液晶セルを有するHAN型液晶表示装置の光学補償シートの支持体としても有利に用いられる。OCB型液晶表示装置あるいはHAN型液晶表示装置に用いる光学補償シートには、レターデーションの絶対値が最小となる方向が光学補償シートの面内にも法線方向にも存在しないことが好ましい。OCB型液晶表示装置あるいはHAN型液晶表示装置に用いる光学補償シートの光学的性質も、光学的異方性層の光学的性質、支持体の光学的性質および光学的異方性層と支持体との配置により決定される。

【0060】さらに、本発明の溶液製膜方法により製造されたセルロースアシレートフィルムは、ASM (Axially Symmetric Aligned Mi *

<ドープの調製>

(微粒子分散液の調製)

シリカ(日本アエロジル株式会社製、『アエロジルR 972』)	2.00質量%
セルロースアセテート(置換度2.8)	2.00質量%
トリフェニルフォスフェート	0.16質量%
ビフェニルジフェニルフォスフェート	0.08質量%
メチレンクロライド	88.10質量%
メタノール	7.66質量%

なる溶液を調製し、アトライターにて体積平均粒径0.505 μm になるよう分散を行った。ここで体積平均粒径

* cro cell) モードの液晶セルを有するASM型液晶表示装置の光学補償シートの支持体としても有利に用いられる。ASMモードの液晶セルは、セルの厚さが位置調整可能な樹脂スペーサーにより維持されているとの特徴がある。その他の性質は、TNモードの液晶セルと同様である。ASMモードの液晶セルとASM型液晶表示装置については、クメ(Kume) 外の論文(Kume et al., SID 98 Digest 1089 (1998)) に記載がある。セルロースアシレートフィルムを、TNモードの液晶セルを有するTN型液晶表示装置の光学補償シートの支持体として用いてもよい。TNモードの液晶セルとTN型液晶表示装置については、古くから良く知られている。TN型液晶表示装置に用いる光学補償シートについては、特開平3-9325号、同6-148429号、同8-50206号、同9-26572号の各公報に記載されている。

【0061】前記液晶セルの液晶層は、通常は、二枚の基板の間にスペーサーを挟み込んで形成した空間に液晶を封入して形成する。透明電極層は、導電性物質を含む透明な膜として基板上に形成する。液晶セルには、さらにガスバリアー層、ハードコート層あるいは(透明電極層の接着に用いる)アンダーコート層を設けてもよい。これらの層は、通常、基板上に設けられる。液晶セルの基板は、一般に $80 \sim 500\text{ }\mu\text{m}$ の厚さを有する。

【0062】前記偏光素子の偏光膜には、ヨウ素系偏光膜、二色性染料を用いる染料系偏光膜やポリエー系偏光膜がある。いずれの偏光膜も、一般にポリビニルアルコール系フィルムを用いて製造する。偏光板の保護膜は、 $25 \sim 350\text{ }\mu\text{m}$ の厚さを有することが好ましく、 $50 \sim 200\text{ }\mu\text{m}$ の厚さを有することがさらに好ましい。液晶表示装置には、表面処理膜を設けてもよい。表面処理膜の機能には、ハードコート、防曇処理、防眩処理および反射防止処理が含まれる。

【0063】

【実施例】本発明による溶液製膜方法の実施例について説明する。

【0064】[実施例1] 図1に示した製膜装置(バンド流延方式)を用い、セルローストリアセテートフィルムを製造した。

【0065】

は、堀場製作所製、『粒度分布測定装置 LA920』 *【0066】
で測定した値を用いた。 *

(原料ドープの調製)

セルロースアセテート (置換度 2.8) 89.3質量%

トリフェニルフォスフェート 7.1質量%

ビフェニルジフェニルフォスフェート 3.6質量%

なる固形分 100 質量部に対し、上記微粒子分散液を 6.5 質量部添加し、さらに、

ジクロロメタン 92質量%

メタノール 8質量%

なる混合溶媒を適宜添加、攪拌溶解し原料ドープを調製した。原料ドープの固形分濃度は 18.5 質量%であった。この原料ドープを濾紙 (東洋濾紙株式会社製、『#63』) にて濾過した後、さらに焼結金属フィルム (日※

※本精線株式会社製、『06N』、公称孔径 $10\mu\text{m}$) で濾過し、さらにメッシュフィルム (日本ボール株式会社製、『RM』、公称孔径 $45\mu\text{m}$) で濾過した。

【0067】

(紫外線吸収剤溶液の調製)

2 (2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-ブチルフェニル-5-クロルベンゾトリアゾール) 5.83質量%

2 (2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-アミルフェニル-5-クロルベンゾトリアゾール) 11.66質量%

セルロースアセテート (酢化度: 60.8%) 1.48質量%

トリフェニルフォスフェート 0.12質量%

ビフェニルジフェニルフォスフェート 0.06質量%

メチレンクロライド 74.38質量%

メタノール 6.47質量%

上記処方では紫外線吸収剤溶液を調製し、富士写真フィルム株式会社製、『アストロポア $10\mu\text{m}$ フィルタ』にて濾過した。

【0068】 (流延ドープの調製) 上記原料ドープに対し、スタティックミキサーを用い、上記紫外線吸収剤溶液を、原料ドープ中の固形分に対し紫外線吸収剤量が 1.04 質量%になるよう調製しつつ、原料ドープの配管経路において添加、混合し、流延ドープを調整した。この流延ドープを図 1 に示すような製膜装置を用いて流延し、自己支持性を持つまで熱風乾燥し、フィルムとして剥離した。

【0069】 流延バンドとしては、ステンレススチールからなり、幅 2m、長さ 56m (面積 112m^2) からなるものを用いた。バンドの溶接部の流延方向に対する角度は 80° であり、溶接部の流延方向の巾は 1.5mm であった。溶接はレーザー溶接により行った。この流延バンドをレプリカ法で検査したところ、溶接部におけるピンホールは、径が $50\mu\text{m}$ 以上のピンホールの数が 0 個、径が $40\sim 50\mu\text{m}$ のピンホールの数が 3 個であ★

★り、一般面における径が $70\mu\text{m}$ 以上のピンホールの数が 0 個、径が $40\sim 70\mu\text{m}$ のピンホールの数が 0.5 個/ m^2 であった。

【0070】 製膜の条件は以下の通りである。

製膜速度: $30\text{m}/\text{分}$

フィルム (ベース) 厚み: $80\mu\text{m}$

【0071】 [実施例 2] 図 1 に示した製膜装置 (バンド流延方式) を用い、3 層構成のセルローストリアセートフィルムを製造した。

【0072】 <内層のセルローストリアセートフィルム用ドープの調整> 攪拌羽根を有するステンレス性溶解タンクに、下記の溶媒混合溶液によく攪拌しつつ、セルローストリアセート粉体 (平均サイズ 2mm) を徐々に添加し、仕込んだ。添加後、室温 (25°C) にて 3 時間、 25°C にて放置し、セルローストリアセートを膨潤させた。なお、溶媒である酢酸メチルとシクロペンタノン、アセトン、メタノール及びエタノールは、すべてその含水率が 0.2 質量%以下のものを利用した。

セルローストリアセート 20質量部

(置換度 2.83、粘度平均重合度 320、含水率 0.4 質量%、メチレンクロライド溶液中 6 質量%の粘度 $305\text{mPa}\cdot\text{s}$)

酢酸メチル 43質量部

シクロペンタン 10質量部

アセトン 5質量部

メタノール 5質量部

17	18
エタノール	5質量部
可塑剤A (ジベンタエリスリトールヘキサアセテート)	6質量部
可塑剤B (トリフェニルフォスフェート)	6質量部
微粒子 (シリカ (粒径20nm))	0.1質量部
紫外線吸収剤a	0.1質量部
(2,4-ビス-(n-オクチルチオ)-6-(4-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ブチルアニリン)-1,3,5-トリアジン)	
紫外線吸収剤b	0.1質量部
(2(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール)	
紫外線吸収剤c	0.1質量部
(2(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-アミルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール)	
$C_{12}H_{25}OCH_2CH_2O-P(=O)-(OK)_2$	0.05質量部

量部

【0073】なお、後述する冷却溶解法で得られたこの溶液の粘度は160Pa・S(45℃)であった。

【0074】<セルローストリアセテート溶液の冷却溶解>上述したセルローストリアセテート溶液をスクリー押し出し機で送液して、-70℃で3分間となるように冷却部分を通過させた。冷却は冷凍機で冷却した-80℃の冷媒(3M社製、『フロリナート』)を用いて実施した。次に、冷却により得られた溶液はステンレス製の容器に移送し、50℃で2時間攪拌した。そして、絶対濾過精度0.01mmの濾紙(東洋濾紙(株)製、『#63』)で濾過した。

【0075】<外層のセルローストリアセテートフィルム用ドープの調整>上述した内層のセルローストリアセテートフィルム用ドープにおいて、セルローストリアセテートを19質量部、酢酸メチルを44質量部に変更した他は、同様に仕込んだ。なお、冷却溶解法で得られたこの溶液の粘度は110Pa・S(45℃)であった。

【0076】<セルローストリアセテートフィルムの作製>上述したドープを三層共流延ダイを用い、内層用ドープが内側に、外層用ドープが両外側になるように配置して、流延バンド上に同時に吐出させて重層流延した後、流延膜を流延バンドから剥ぎ取り、乾燥して三層構造のセルローストリアセテートフィルム積層体(内層の厚さ:80μm、各表面層の厚さ:2μm)を作製した。流延バンドは、実施例1と同一のものを使用した。乾燥は70℃で3分、130℃で5分した後、ガラス板からフィルムを剥ぎ取り、そして160℃、30分で段階的に乾燥して溶剤を蒸発させセルローストリアセテートフィルムを得た。

【0077】【外観面状の評価】実施例1、2で製膜されたセルローストリアセテートフィルムの外観面状を、流延バンド1回転分のフィルムを面検査用照明で目視検査により評価したところ、ピンホールに起因する面状欠陥は皆無であった。

【0078】【偏光板の作成方法および評価方法】偏光板サンプルは、ポリビニルアルコールを延伸してヨウ素を吸着させた偏光素子の両面に、ポリビニルアルコール系接着剤により実施例1、2で製膜されたセルローストリアセテートフィルムを貼合し作製した。この偏光板サンプルを60℃、90%RHの雰囲気下で500時間暴露した。いずれの実施例においても偏光度は99.6%以上であり、十分な耐久性が認められた。

【0079】なお、偏光度は、分光光度計により可視領域における並行透過率 Y_p 、直行透過率 Y_c を求め、次式に基づき偏光度 P を決定した。

$$P = \sqrt{((Y_p - Y_c) / (Y_p + Y_c))}$$

【0080】

【発明の効果】本発明は、以上のように流延バンドのピンホールの大きさ及び数を特定の値以下に制限することにより、外観面状品質の良好なフィルムを確実に製造することが出来る。また、外観面状品質が良好なフィルムを得ることができ、ピンホールの補修が不要である場合には、無駄な補修をするという事態を確実に防止することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 溶液製膜方法に用いる溶液製膜装置の概略模式図である。

【図2】 流延バンドの一部切り欠いた斜視図である。

【図3】 流延バンドに発生するピンホールの径を規定する模式図である。

【符号の説明】

10…流延工程

11…流延ダイ

12…流延バンド

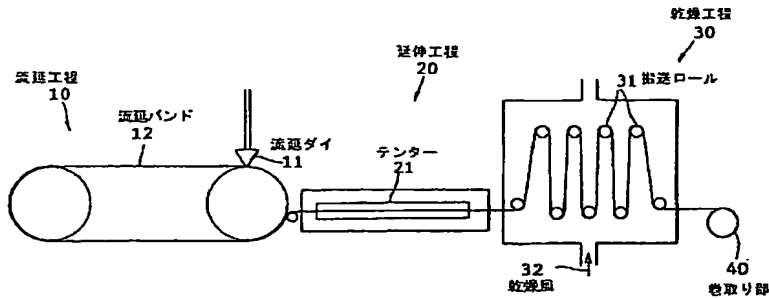
20…延伸工程

30…乾燥工程

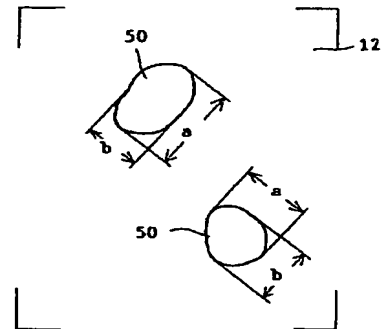
40…巻取り部

50…ピンホール

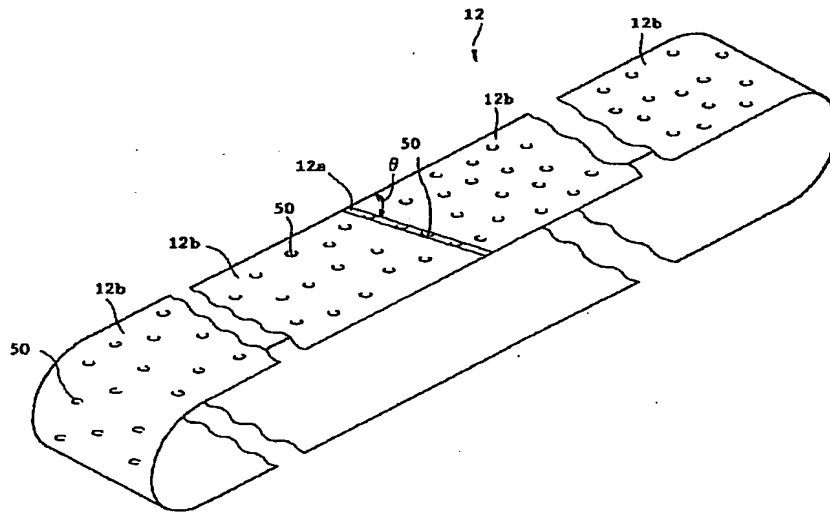
【図1】



【図3】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テマート(参考)

C 0 8 K 5/00
C 0 8 L 1/12
G 0 2 B 5/30
// B 2 9 K 1:00
B 2 9 L 7:00
9:00

C 0 8 K 5/00
C 0 8 L 1/12
G 0 2 B 5/30
B 2 9 K 1:00
B 2 9 L 7:00
9:00

(72)発明者 高橋 公司

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フィルム株式会社内

Fターム(参考) 2H049 BA02 BA06 BA42 BB13 BB33
BC09 BC22
4F071 AA09 AE04 AE05 AE10 AE17
AE19 AF29 AF35 AH16 AH19
BA02 BB02 BC01 BC10
4F202 AA01 AB07 AB10 AB11 AB14
AC05 AG01 AG03 AH73 CA07
CB02 CB26 CK11
4F205 AA01 AB07 AB10 AB11 AB14
AC05 AG01 AG03 AH73 GA07
GB02 GB26 GC07 GF02 GN28
4J002 AB02W AB02X FD018 FD026
FD057 FD319 GP00